



①⑨ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENTAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 41 08 170 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 41 08 170.6
㉒ Anmeldetag: 14. 3. 91
㉔ Offenlegungstag: 17. 9. 92

⑤① Int. Cl.⁵:
C 08 L 51/00
C 08 L 89/00
C 08 J 5/18
B 32 B 9/02
B 32 B 27/28
D 21 H 19/16
A 61 L 15/22
A 61 F 13/54
C 09 D 151/00
C 09 D 189/00
D 06 M 15/00
B 65 D 65/38
// B32B 9/08,27/10,
27/12,C08F 289/00

DE 41 08 170 A 1

⑦① Anmelder:
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

⑦② Erfinder:
Kroner, Matthias, Dr., 6702 Bad Dürkheim, DE;
Hartmann, Heinrich, Dr., 6703 Limburgerhof, DE;
Winkler, Ekhard, Dr., 6704 Mutterstadt, DE;
Steinmetz, Juergen, 6737 Böhl-Iggelheim, DE;
Anstock, Thomas, Dr., 6714 Weisenheim, DE

⑤④ Verfahren zur Herstellung von wasserresistenten Folien und Beschichtungen und ihre Verwendung

⑤⑦ Verfahren zur Herstellung von wasserresistenten Folien und Beschichtungen durch Behandeln von Folien oder Beschichtungen aus wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren mit monoethylenisch ungesättigten Monomeren gepfropften Proteinen bei Temperaturen oberhalb von 40°C und/oder mit mindestens einer Verbindung, die ein Härtungsmittel für Proteine darstellt und Verwendung der wasserresistenten Folien oder Beschichtungen als kompostierbare Verpackungsmaterialien oder als Außenlage von Windeln.

DE 41 08 170 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von wasserresistenten Folien und Beschichtungen aus wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren gepfropften Proteinen, die erhältlich sind durch radikalisch initiierte Polymerisation von (a) monoethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart von (b) Proteinen im Gewichtsverhältnis (a) : (b) von (0,5 bis 90) : (99,5 bis 10).

Aus der US-A-48 12 550 ist ein Verfahren zur Herstellung von gepfropften Proteinen bekannt, bei dem man ethylenisch ungesättigte Monomere mit nicht mehr als 14 Kohlenstoffatomen im Molekül in Gegenwart von löslich gemachten Proteinen in wäßrigem Medium radikalisch polymerisiert. Die so erhältlichen Latices werden als Bindemittel für pigmentierte Papierstreichmassen verwendet.

Aus der US-A-29 56 884 ist bekannt, Acrylester oder Acrylnitril in Gegenwart von Vernetzungsmitteln, wie Divinylbenzol, Diallylphthalat oder Acrylsäureestern von Glykolen in Anwesenheit von Gelatine zu polymerisieren. Aus den so erhältlichen Reaktionsgemischen kann man Filme gießen oder Beschichtungen auf Textilien oder Papier herstellen. Wegen des Gehalts an einpolymerisiertem Vernetzer sind die Beschichtungen und Filme wasserunlöslich. Die Wasserunlöslichkeit der Filme und Beschichtungen kann noch dadurch erhöht werden, daß man die Polymerzusammensetzungen mit Härtungsmitteln für Gelatine behandelt, z. B. mit Formaldehyd, N-Methylolharnstoff, Trimethylolmelamin und Aluminiumsalzen.

Aus der US-A-36 51 210 ist bekannt, daß man reaktive synthetische Polymer-Latices, die Glycidylester von α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren einpolymerisiert enthalten, im Anschluß an die Herstellung mit wasserlöslichen Proteinen verknüpfen kann. Die so erhältlichen Produkte können bei Raumtemperatur oder erhöhten Temperaturen unter Einwirkung der Luft gehärtet werden. Die durch chemische Umsetzung von reaktiven synthetischen Polymer-Latices und Proteinen erhältlichen Produkte sind beispielsweise Bindemittel für Faservliese und Beschichtungsmittel für die Herstellung von Lederaustauschmaterialien. Sie eignen sich außerdem zur Herstellung von Filmen, die gegebenenfalls gehärtet werden können. Aufgrund des Proteinanteils sind die Umsetzungsprodukte aus reaktivem Latex und Protein biologisch abbaubar.

Auf dem Markt erhältliche herkömmliche Wegwerfwindeln bestehen im wesentlichen aus einem wasserdurchlässigen Abdeckvlies, das die Innenlage der Windel bildet und einer wasserundurchlässigen Folie als Außenlage der Windel. Zwischen Innen- und Außenlage befinden sich wasserabsorbierende Materialien, z. B. Fluff und häufig zusätzlich noch Super-Absorber, d. h. Polymere, die eine hohe Aufnahmekapazität für Wasser haben. Nach dem Gebrauch werden diese Windeln normalerweise mit dem Hausmüll in Verbrennungsanlagen oder durch Endlagerung auf Deponien entsorgt. Die Verwertung gebrauchter Windeln als Biomüll oder Anteil in Biomüll wäre eine elegantere Entsorgungsmethode, jedoch bereitet hierbei insbesondere die Abdeckfolie Probleme, die in der Regel aus nicht verrottbarem Material besteht.

Um die herkömmlichen Wegwerfwindeln dennoch als Komponente im Biomüll verwenden zu können, muß die Windel mechanisch zerkleinert oder die Folie vorher in einem aufwendigen Verfahrensschritt abgetrennt und gesondert entsorgt werden. Bei der mechanischen Zerkleinerung erhält man jedoch verhältnismäßig große Folienfetzen, die beim Ausbringen des Biomülls und auch später im Boden unerwünscht sind und zu Schwierigkeiten führen.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von wasserresistenten Folien und Beschichtungen zur Verfügung zu stellen, die zur Kompostierung geeignet sind. Diese Folien oder Beschichtungen sollen insbesondere für die Außenlage von Einmal-Windeln einsetzbar sein.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß mit einem Verfahren zur Herstellung von wasserresistenten Folien und Beschichtungen aus wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren gepfropften Proteinen, die erhältlich sind durch radikalisch initiierte Polymerisation von (a) monoethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart von (b) Proteinen im Gewichtsverhältnis (a) : (b) von (0,5 bis 90) : (99,5 bis 10) dadurch gelöst, daß man Folien oder Beschichtungen, die jeweils aus den wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren gepfropften Proteinen erhältlich sind, zur Erzielung der Wasserresistenz bei Temperaturen oberhalb von 40°C temperiert und/oder mit mindestens einer Verbindung behandelt, die ein Härtungsmittel für Proteine ist. Die so erhältlichen wasserresistenten Folien und Beschichtungen können als Verpackungsmaterialien oder als Außenlage von Wegwerf-Windeln angewendet werden. Diese Beschichtungen und Folien sind zwar wasserresistent, jedoch kompostierbar. Ein weiterer Vorteil dieser Beschichtungsmaterialien und Folien besteht darin, daß sie sich im alkalischen pH-Bereich relativ schnell auflösen.

Die Herstellung von gepfropften Proteinen ist bekannt, vgl. die eingangs zitierte US-A-29 56 884. Als Komponente (a) kommen sämtliche monoethylenisch ungesättigte Monomeren in Betracht. Beispielsweise eignen sich dafür C₃- bis C₈-monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Aconitsäure und Vinylessigsäure. Außerdem können — soweit technisch zugänglich — die zugehörigen Anhydride der genannten Monomeren verwendet werden, z. B. Maleinsäureanhydrid und Itaconsäureanhydrid. Von den genannten Verbindungen verwendet man vorzugsweise Acrylsäure, Methacrylsäure oder deren Gemische zur Herstellung der gepfropften Proteine. Die Carbonsäuren können bei der Pfcopolymerisation als freie Carbonsäuren oder in Form der Salze mit anorganischen oder organischen Basen eingesetzt werden. Zur Neutralisation der monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren eignen sich beispielsweise Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Natronlauge, Kalilauge, Erdalkalioxide und -hydroxide, Ammoniak, Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, Triethanolamin, Diethanolamin, Morpholin, Methylamin oder Dimethylamin. Zur Neutralisation können auch Mischungen verschiedener Basen verwendet werden, z. B. Natronlauge und Ammoniak.

Als Verbindungen der Gruppe (a) kommen außerdem die Ester der obengenannten Carbonsäuren mit einwertigen oder mehrwertigen C₁- bis C₂₂-Alkoholen in Betracht. Geeignete Alkohole, die zur Veresterung der oben beschriebenen monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren verwendet werden, sind beispielsweise Methanol,

Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, iso-Butanol, tert.-Butanol, 2-Ethylhexylalkohol, Stearylalkohol, Palmitylalkohol, Decylalkohol, Dodecylalkohol, Talgfettalkohol, Sorbit, Mannit, Glycerin, Ethylenglykol, Propylenglykol, Butandiol. Vorzugsweise verwendet man die Ester der Acrylsäure und Methacrylsäure mit Methanol, Ethanol, n-Propanol, n-Butanol, tert.-Butanol, 2-Ethylhexylalkohol, Stearylalkohol, Ethylenglykol und Propylenglykol. Von den genannten Estern werden besonders bevorzugt n-Butylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylhexylacrylat und Ethylacrylat allein oder in Mischung mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäure in Gegenwart von Proteinen der Pfropfcopolymerisation unterworfen.

Außerdem eignen sich als Monomere der Gruppe (a) die Amide von C₃- bis C₈-Carbonsäuren, die sich von Ammoniak, C₁- bis C₂₂-Alkylaminen oder Dialkylaminen ableiten. Geeignete Amine zur Herstellung der Säureamide sind beispielsweise Methylamin, Dimethylamin, Stearylamin, Talgfettamin und Palmitylamin. Außerdem können die N-Methylolderivate der Amide bei der Pfropfcopolymerisation eingesetzt werden, z. B. N-Methylolacrylamid oder N-Methylolmethacrylamid. Die genannten N-Methylolderivate der Amide können auch verestert sein, z. B. mit C₁- bis C₂₂-Alkoholen, bevorzugte Monomere sind N-(Butoxymethyl)-acrylamid und N-(Isobutoxymethyl)-acrylamid.

Weitere geeignete Monomere (a) sind die Nitrile der Carbonsäuren, wie Acrylnitril oder Methacrylnitril, Vinylether von 1 bis 18 Kohlenstoffatomen enthaltenden Alkoholen, z. B. Vinylmethylether, Vinylisobutylether, Vinyl-n-butylether, Vinylethylether sowie Vinylester von gesättigten C₁- bis C₄-Carbonsäuren, insbesondere Vinylacetat, Vinylpropionat und Vinylbutyrat. Weitere geeignete Monomere sind Styrol und Alkylstyrole. Die Pfropfcopolymerisate enthalten die Monomeren (a) in Mengen von 0,5 bis 90, vorzugsweise 10 bis 85 Gew.-% in cinpolymerisierter Form.

Als weitere wesentliche Komponente bei der Pfropfcopolymerisation werden (b) Proteine eingesetzt. Hierfür eignen sich sämtliche Proteine, von denen sich unter den Polymerisationsbedingungen ein Anteil von mindestens 20 Gew.-% im Polymerisationsmedium lösen. Geeignete Proteine sind beispielsweise in der oben zitierten US-PS 48 12 550 beschrieben. Eine weitere Übersicht über geeignete Proteine findet man in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Weinheim 1980 Band 19, 491 bis 557. Bei den Proteinen handelt es sich um nachwachsende Rohstoffe. Sie stammen beispielsweise aus Häuten, Stütz- und Bindegewebe, Knochen und Knorpel: Collagen, Elastin, Gelatine, Ossein und Hautleim. Proteine aus der Milch sind Molkenproteine, Kasein und Lactalbumin. Aus Wolle, Borsten, Federn und Haaren kommt Keratin. Außerdem eignen sich Proteine aus Fischen und aus Eiern sowie aus Blut als Schlachtabfall, z. B. Blutproteine, Albumin, Globulin, Globin, Fibrinogen und Hämoglobin. Weitere geeignete Proteine stammen aus Pflanzen, wie Mais, Weizen, Gerste, Hafer und Kartoffeln: Glutelin, Prolamin, Zein und Gluten. Außerdem können Proteine aus Samen gewonnen werden, z. B. aus Sojabohnen, Kattunsamen, Erdnüssen, Sonnenblumen, Raps, Kokos, Leinsamen, Sesam, Saflor, Erbsen, Bohnen und Linsen. Außerdem können die Eiweißbestandteile von Klee, Luzerne, Gras, Kartoffeln, Maniok und Yam verwendet werden. Weitere Proteinlieferanten sind Bakterien, Pilze, Algen und Hefen, z. B. Pseudomonas, Lactobacillus, Penicillium, Blaualgen, Grünalgen, Chlorella, Spirulina und Überschußhefe. Proteine, die vorzugsweise als Komponente (b) zur Herstellung der Pfropfcopolymerisate eingesetzt werden, sind Kasein, Gelatine, Knochenleim, Proteine aus Sojabohnen, Getreide, insbesondere Weizen, Mais, und Erbsen sowie aus Kartoffeln. Die Proteine werden beispielsweise durch Lösen, Mahlen, Sichten und Klassieren aus den natürlichen Rohstoffen gewonnen. Um sie in eine lösliche Form zu überführen, ist in vielen Fällen ein Aufschluß durch physikalische, chemische oder enzymatische Behandlung notwendig, z. B. Hydrolyse mit Säure oder Alkalien, Fermentation mit Hefen, Bakterien oder Enzymen, Extraktionsmethoden, um Nebenbestandteile zu entfernen, Koagulieren aus Auszügen durch Hitze, Elektrolytzusatz, pH-Veränderung oder Zusatz von Fällungsmitteln. Um reine Produkte herzustellen, bietet sich beispielsweise ein fraktioniertes Lösen und Fällen sowie ein Dialysieren an.

Bei der Copolymerisation werden (a) die monoethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart von (b) den Proteinen im Gewichtsverhältnis (a) : (b) von (0,5 bis 90) : (99,5 bis 10), vorzugsweise (10 bis 85) : (90 bis 15) eingesetzt.

Die Monomeren (a) werden in Gegenwart von Proteinen radikalisch polymerisiert. Als Radikalspender kann man sämtliche dafür bekannten Verbindungen einsetzen. Diese Initiatoren können in Wasser löslich oder auch unlöslich sein. In Wasser lösliche Initiatoren sind beispielsweise anorganische Peroxide, wie Kalium-, Natrium- und Ammoniumperoxodisulfat sowie Wasserstoffperoxid. Außerdem eignen sich als Initiatoren organische Peroxide, Hydroperoxide, Persäuren, Ketonperoxide, Perketale und Perester, z. B. Methylthylketonhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, 1,1-Di(tert.-butylperoxy)cyclohexan, Di(tert.-butyl)peroxid, tert.-Butyloxyperpivalat, tert.-Butylmonoperoxy-maleat, Dicyclohexylperoxydicarbonat, Dibenzoylperoxid, Diacetylperoxid, Didecanoylperoxid sowie Mischungen von Peroxiden. Außerdem eignen sich Redoxsysteme, die außer einer Peroxyverbindung noch eine reduzierende Komponente enthalten. Geeignete reduzierende Komponenten sind beispielsweise Cer-III- und Eisen-II-salze, Natriumsulfit, Natriumhydrogensulfit, Natriumdithionit, Ascorbinsäure und Natriumformaldehydsulfoxylat. Die Auswahl geeigneter Initiatoren erfolgt vorzugsweise in der Weise, daß man solche Radikale bildenden Verbindungen einsetzt, die bei der jeweils gewählten Polymerisationstemperatur eine Halbwertszeit von weniger als 3 Stunden aufweisen. Falls man die Polymerisation zunächst bei niedrigerer Temperatur startet und bei höherer Temperatur zu Ende führt, so ist es zweckmäßig, mit mindestens zwei bei verschiedenen Temperaturen zerfallenden Initiatoren zu arbeiten, nämlich zunächst einen bereits bei niedrigerer Temperatur zerfallenden Initiator für den Start der Polymerisation und dann die Hauptpolymerisation mit einem Initiator zu Ende zu führen, der bei höherer Temperatur zerfällt. Durch Zusatz von Schwermetallsalzen, z. B. Kupfer-, Kobalt-, Mangan-, Eisen-, Nickel- und Chromsalzen zu peroxidischen Katalysatoren kann deren Zerfallstemperatur erniedrigt werden. Geeignete Initiatoren sind außerdem Azoverbindungen, wie 2,2'-Azobisisobutyronitril, 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid, 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid, 2,2'-Azobis-(2,4-dimethylvaleronitril) und Dimethyl-2,2'-azobisisobutyrat. Besonders bevorzugt werden Wasserstoffperoxid, Kalium-, Ammonium- und Natriumperoxodisulfat und tert.-Butyl-

perpivalat als Initiator bei der Pffropfpolymerisation eingesetzt. Bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren verwendet man 0,5 bis 10, vorzugsweise 1 bis 8 Gew.-% eines Initiators oder eines Gemisches von Polymerisationsinitiatoren. Die Einsatzmenge des Initiators kann erheblichen Einfluß auf das entstehende Pffropfpolymerisat haben.

Wenn man bei der Pffropfpolymerisation wasserunlösliche Monomere einsetzt, können Pffropfpolymerisate mit besonders vorteilhaften Eigenschaften dann erhalten werden, wenn man zuerst einen wasserlöslichen Initiator für die Hauptreaktion und anschließend zum Nachpolymerisieren und Entfernen von restlichen Monomeren aus dem Latex einen wasserunlöslichen Initiator zusetzt. Es kann jedoch auch vorteilhaft sein, einen Bruchteil der insgesamt notwendigen Initiatormenge zu Beginn der Polymerisation vorzulegen und den restlichen Teil der Initiatormenge über einen Zeitraum von 10 Minuten bis 10 Stunden, vorzugsweise 1 bis 3 Stunden, kontinuierlich oder absatzweise zuzufügen. Dieses Vorgehen ist besonders vorteilhaft bei langsam polymerisierenden Monomeren sowie zur Absenkung des Restmonomergehalts des Pffropfpolymerisats. Wenn man die Monomeren und den Initiator gleichzeitig in eine polymerisierende Mischung dosiert, so ist es vorteilhaft, die Zulaufzeit für den Initiator 10 Minuten bis 2 Stunden gegenüber der Monomerzulaufzeit länger zu wählen. So kann beispielsweise die Zeit für den Monomerzulauf 2 Stunden und für den Initiatorzulauf 3 Stunden betragen.

Die Pffropfpolymerisation kann gegebenenfalls in Gegenwart von Reglern durchgeführt werden. Geeignete Regler sind beispielsweise Mercaptoverbindungen, wie Mercaptoethanol, Mercaptopropanol, Mercapobutanol, Mercaptoessigsäure, Mercaptopropionsäure, Butylmercaptan und Dodecylmercaptan. Als Regler eignen sich außerdem Allylverbindungen, wie Allylalkohol, Aldehyde wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, n-Butyraldehyd und iso-Butyraldehyd, Ameisensäure, Ammoniumformiat, Propionsäure, Hydroxylaminsulfat und Butenole. Falls die Pffropfpolymerisation in Gegenwart von Reglern durchgeführt wird, kann man davon 0,05 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die bei der Polymerisation eingesetzten Monomeren, verwenden.

Die Polymerisation kann in wäßrigem Medium oder in einem organischen Lösemittel durchgeführt werden, in dem die Proteine zu mindestens 20 Gew.-% löslich sind. Geeignete organische Lösemittel sind beispielsweise Essigsäure, Ameisensäure, Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, tert.-Butanol, iso-Butanol, Ether, wie Tetrahydrofuran und Dioxan. Außerdem können Ketone, wie Aceton und Methylethylketon, als inertes Verdünnungsmittel bei der Pffropfpolymerisation verwendet werden. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Methanol, Ethanol, Isopropanol, Aceton, Tetrahydrofuran und Dioxan. Die Pffropfpolymerisation kann in Mischungen organischer Lösemittel sowie in Mischungen aus Wasser und organischen Lösemitteln, die sich in Wasser lösen, durchgeführt werden. Die Konzentration von Monomer und Protein in dem jeweils verwendeten Lösemittel beträgt 10 bis 70, vorzugsweise 15 bis 60 Gew.-%.

Die Pffropfpolymerisation wird in üblichen Vorrichtungen durchgeführt, die mit Mischorganen versehen sind, z. B. mit Rührern ausgestatteten Kolben, Kesseln, Autoklaven und zylinderförmigen Reaktoren. Die Pffropfpolymerisation kann auch in Kesselkaskaden oder in anderen miteinander verbundenen Polymerisationsvorrichtungen durchgeführt werden. Die Polymerisation kann diskontinuierlich oder kontinuierlich erfolgen. Als Polymerisationsvorrichtung eignen sich auch Kneten. Sofern wasserlösliche Monomere (a) bei der Pffropfpolymerisation eingesetzt werden, kann man die Polymerisation auch nach dem Verfahren der umgekehrten Suspensionspolymerisation oder nach dem Verfahren der Wasser-in-öl-Emulsionspolymerisation vornehmen. Vorzugsweise erfolgt die Pffropfpolymerisation als Lösungspolymerisation und Emulsionspolymerisation. Bei Durchführung als Emulsionspolymerisation können auch Emulgatoren und Schutzkolloide in Mengen bis 5 Gew.-% zugesetzt werden. Bevorzugt wird jedoch in Abwesenheit von oberflächenaktiven Zusatzstoffen gearbeitet. Für spezielle Anwendungen kann die Fällungspolymerisation von Interesse sein. Die Polymerisation kann außer der Initiierung durch unter Polymerisationsbedingungen Radikale bildenden Verbindungen auch durch Einwirkung von UV-Bestrahlung oder der Einwirkung energiereicher Strahlen, z. B. α -, β - oder γ -Strahlen, initiiert werden. Die Pffropfpolymerisation wird in dem Temperaturbereich von 20 bis 160, vorzugsweise 30 bis 100°C durchgeführt. Bei Temperaturen, die oberhalb des Siedepunktes des jeweils verwendeten Lösemittels liegen, wird die Pffropfpolymerisation üblicherweise in druckdicht ausgelegten Apparaturen durchgeführt. Vorzugsweise polymerisiert man unter Ausschluß von Luftsauerstoff in einer Inertgasatmosphäre, z. B. verwendet man als Inertgase Stickstoff, Argon, Helium oder Kohlendioxid. Reaktionstemperatur und Initiatormenge beeinflussen die Eigenschaften der entstehenden Pffropfpolymerisate.

Bei kleineren Polymerisationsansätzen, bei denen die Polymerisationswärme ausreichend schnell abgeführt werden kann, kann man die zu polymerisierenden Monomeren und das Protein zusammen mit mindestens einem Polymerisationsinitiator vorlegen und durch Erhitzen auf die jeweils notwendige Polymerisationstemperatur polymerisieren. Vorteilhafter ist jedoch, wenn man das Protein (b) und zunächst nur einen Teil der Monomeren (a) und des Initiators in der Polymerisationsvorrichtung vorlegt und die restlichen Monomeren (a) und den Initiator nach Maßgabe des Fortschritts der Polymerisation kontinuierlich oder absatzweise zufügt. Die Reihenfolge, gemäß der die Reaktionsteilnehmer in den Polymerisationsreaktor dosiert werden, kann beliebig variiert werden. So ist es beispielsweise möglich, eine Proteinklösung bzw. eine Dispersion eines Proteins in einem Reaktor vorzulegen, auf die erforderliche Polymerisationstemperatur zu erhitzen und die Monomeren und Initiatoren kontinuierlich oder absatzweise zuzufügen. Setzt man bei der Pffropfpolymerisation mehrere Monomere ein, so können die einzelnen Monomeren nacheinander, als Mischung oder auch aus getrennten Dosiereinrichtungen gleichzeitig in die Polymerisationszone dosiert werden. Bei größeren Polymerisationsansätzen und vorzugsweise bei wasserunlöslichen Monomeren (a) kann es vorteilhaft sein, eine Mischung aus Wasser, Lösemitteln, Reglern, Basen und den gesamten Mengen an Monomeren (a) und Proteinen (b) herzustellen und diese Mischung kontinuierlich oder absatzweise, gleichzeitig mit dem Initiator, nach Fortschritt der Polymerisation in das Polymerisationsgefäß zu dosieren.

Ebenso kann der pH-Wert des Reaktionsmedium einen Einfluß auf die Eigenschaften des Pffropfpolymerisats haben. Die Löslichkeit der Proteine unterhalb und oberhalb des isoelektrischen Punkts kann bei der Pffropfpoly-

merisation ausgenutzt werden. Saure oder basische Monomere können in Form der entsprechenden Salze eingesetzt werden. Beispielsweise findet Acrylsäure als freie Säure oder als Ammonium-, Alkali- bzw. Erdalkalisalz Anwendung. Die Pffropfpolymerisation kann in dem pH-Bereich von 1 bis 14, vorzugsweise 6 bis 12 durchgeführt werden. Durch pH-Wertänderungen können die Pffropfpolymerisate beispielsweise aus Lösungen ausgefällt werden. Hiervon kann man bei der Aufarbeitung, Reinigung und Isolierung der Pffropfcopolymerisate Gebrauch machen. Es kann von Vorteil sein, 2 oder mehrere Proteine bei der Pffropfpolymerisation einzusetzen. Die Reihenfolge der dabei eingesetzten Proteine kann günstige Auswirkungen auf die Eigenschaften der entstehenden Pffropfcopolymerisate haben. In manchen Fällen ist es von Vorteil, die emulgierende Fähigkeit eines Proteins auszunutzen, indem man zuerst ein wasserunlösliches Monomer mit einem Protein emulgiert und anschließend ein weiteres Protein zufügt und das Reaktionsgemisch der Pffropfcopolymerisation unterwirft. Bei wasserunlöslichen Monomeren, z. B. n-Butylacrylat, Styrol, N-Butoxymethylacrylamid, N-Isobutoxymethylmethacrylamid, 2-Ethylhexylacrylat oder Methylmethacrylat kann, in einer bevorzugten Ausführungsform, zuerst eine dreiphasige Mischung aus Monomer, Wasser und unlöslichem Protein, z. B. Kasein, hergestellt werden. Danach löst man durch Zugabe von Alkalien, z. B. Natronlauge, Kalilauge, Ammoniaklösung, Triethylamin, Alkanolamin, Morpholin oder anderen alkalisch reagierenden Stoffen, das Protein auf. Die emulgierende Wirkung des sich auflösenden Proteins ist bei dieser Verfahrensvariante besonders gut.

Um die Pffropfcopolymerisate beispielsweise des Kaseins in wäßriger Lösung oder in Wasser dispergiertem Zustand zu halten, wird zur Neutralisation eine Base verwendet. Als Neutralisationsbasen für das Protein, und somit auch für die daraus erhaltenen Pffropfcopolymerisate, können neben Natronlauge, Kalilauge, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumhydrogencarbonat auch flüchtige Mono-, Di- oder Tri-C₁- bis C₁₈-Alkylamine oder stickstoffhaltige heterocyclische Basen verwendet werden. Die Siedepunkte der flüchtigen Neutralisationsbasen liegen zwischen -34°C und 200°C, bevorzugt zwischen -34°C und 130°C.

Beispiele sind Ammoniak, Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Ethylamin, Diethylamin, Triethylamin, Tributylamin, Ethylisopropylamin, Ethyldiisopropylamin, Diisopropylamin, Morpholin, N-Methylmorpholin, Piperazin, N,N-Dimethylpiperazin, 1-Methoxy-2-aminopropan, Ethylaminoethylamin, N,N-Dimethylethylendiamin, 2-Dimethylaminoethylamin, Cyclopropylamin, Cyclopentylamin, Cyclohexylamin, Anilin, Dimethylanilin, Toluidin, Chinolin, Isochinolin und Pyridin.

Die jeweils bei der Pffropfpolymerisation eingesetzten Proteine können vor oder nach der Pffropfpolymerisation noch auf verschiedenste Weise chemisch modifiziert werden. Beispielsweise kann es von Vorteil sein, das Protein vor der Polymerisation hydrolytisch oder enzymatisch partiell abzubauen. Je nach Reaktionsbedingungen kann während der Pffropfpolymerisation ein teilweiser hydrolytischer Abbau der Proteine erfolgen. Die Pffropfpolymerisate können im Anschluß an die Pffropfpolymerisation noch in verschiedener Weise modifiziert werden, z. B. können Pffropfpolymerisate von Alkylacrylaten auf Proteine unter Abspaltung von Alkohol verseift werden.

Auch können vor oder nach der radikalischen Pffropfung funktionelle Gruppen der Proteine mit reaktiven Carbonsäurederivaten, wie z. B. Carbonsäureanhydride umgesetzt werden. Beispiele für Carbonsäureanhydride sind Acetanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid. N-(Alkylloxymethyl)-carbonamid-Gruppen enthaltende Pffropfpolymerisate können unter sauren Reaktionsbedingungen mit Proteinanteilen reagieren.

Die so erhältlichen, mit monoethylenisch ungesättigten Monomeren gepfropften Proteine, die entweder in gelöster oder dispergierter Form vorliegen, haben K-Werte von 10 bis 200, vorzugsweise 15 bis 180 (bestimmt nach H. Fikentscher in 1%iger Lösung in Wasser bei 25°C und pH 7). Die Pffropfcopolymerisate zeigen im geschlossenen Flaschentest einen dem Proteinanteil entsprechenden biologischen Abbau, im Eliminierungstest nach Zahn-Wellens sind sie zu über 85% eliminierbar. Zur Lagerung in Gegenwart von Wasser setzt man ein handelsübliches Konservierungsmittel zu. In luftgetrocknetem Zustand sind die Pffropfpolymerisate auch ohne Konservierungsmittel stabil lagerbar.

Die beschriebenen Pffropfpolymerisate werden zur Herstellung von Folien und als Beschichtungsmittel für Papier, Vliese und Gewebe verwendet. Bei den Vliesen handelt es sich um Materialien aus Cellulosefasern wie beispielsweise Baumwolle, Viskose, Leinen, Jute, Ramie; und Polyester/Cellulosefasermischungen, Polyester, Polyacrylnitril, Viskose-Rayon, Wolle, Polyester/Wollemischungen, Acetat, Triacetat und Polyamid. Die Vliese können auch aus mehrlagigen Schichten verschiedener Materialien aufgebaut sein. So kann beispielsweise zwischen 2 Zellstoffschichten ein reißfestes Gewebe aus Polyamid eingearbeitet sein. Die Pffropfpolymerisate können sowohl allein als auch zusammen mit weiteren Komponenten eingesetzt werden. Außerdem können sie in jedem beliebigen Verhältnis miteinander gemischt werden.

Die Herstellung von Filmen erfolgt beispielsweise durch Ausgießen von Lösungen oder Dispersionen der Pffropfcopolymerisate auf ebene Flächen und anschließendes Verdampfen des Lösemittels. Die Temperaturen können dabei bis zu 200°C betragen. Die Lösemittel werden vorzugsweise mit Hilfe eines Gasstroms oder im Vakuum entfernt.

Beschichtungen auf Papier, Vliesen und Geweben werden beispielsweise dadurch hergestellt, daß man die Materialien in eine wäßrige Dispersion oder Lösung der Pffropfcopolymerisate eintaucht und anschließend trocknet. Diese Operation kann mehrfach wiederholt werden. Besonders wasserresistente Filme werden erhalten, wenn man die beschichteten Materialien bei 40 bis 200, vorzugsweise oberhalb von 50°C temperiert. Das Tempern erfolgt besonders bevorzugt in dem Temperaturbereich von 70 bis 150°C. Das Tempern der beschichteten Materialien dauert beispielsweise bei einer Temperatur von 100°C 30 Minuten bis 3 Stunden. Bei höheren Temperaturen verkürzt sich die Behandlungsdauer. Durch mehrfaches Tauchen und Trocknen der Vliese können mehrlagige, wasserresistente Beschichtungen hergestellt werden. Die Beschichtungen können selbstverständlich auch durch feinteiliges Zerstäuben und Aufsprühen der oben beschriebenen Lösungen oder Dispersionen der Pffropfcopolymerisate erhalten werden. Diese Technik wird vor allem in kontinuierlichen Anlagen eingesetzt. Die Menge an Pffropfcopolymerisat, die auf Papier oder Vliese aufgetragen wird, beträgt vorzugswei-

se das 0,1- bis 5fache des Gewichts der zu beschichtenden Unterlage. Man erhält auf diese Weise Beschichtungen von etwa 1 bis 300 g/m² Polymerauflage. Bei der Herstellung von Filmen oder Beschichtungen können auch Pigmente, Trübungsmittel und Farbstoffe eingearbeitet werden.

Die Filme und Beschichtungen werden dadurch wasserresistent, daß man sie entweder eine ausreichend lange Zeit bei Temperaturen oberhalb 50°C tempert und gegebenenfalls noch zusätzlich oder ausschließlich mit mindestens einer Verbindung behandelt, die ein Härtungsmittel für Proteine darstellt. Falls für die Neutralisation der Pfcopolymerisate flüchtige Basen wie Ammoniak oder Amine verwendet werden, erreicht man eine Wasserresistenz der Filme und Beschichtungen allein durch Tempern bei Temperaturen oberhalb von 50°C. Die beschichteten Materialien können in einem erwärmten Gasstrom auf die erforderliche Temperatur zum Wasserresistentmachen der Pfcopolymerisate erwärmt oder auch im Vakuum bei höheren Temperaturen behandelt werden. Die Wasserresistenz der Filme und Beschichtungen wird auch durch Behandlung mit Verbindungen erreicht, die ein Härtungsmittel für Proteine darstellen. Solche Härtungsmittel sind beispielsweise Formaldehyd, Formaldehyd abgebende Verbindungen, Säuren und mindestens zweiwertige Salze. Als Säuren kommen sowohl anorganische wie organische Säuren in Betracht, z. B. Halogenwasserstoffsäuren, insbesondere Chlorwasserstoffsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure sowie organische Säuren, z. B. Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, p-Toluolsulfonsäure, Benzolsulfonsäure, Acrylsäure und Bernsteinsäure. Beispielsweise kann ein Film oder eine Beschichtung eines mit Natronlauge neutralisierten Pfcopolymerisates von n-Butylacrylat auf Kasein dadurch wasserresistent gemacht werden, daß man den Film oder die Beschichtung in einer mit Ameisensäure beladenen Luftatmosphäre 10 bis 90 Minuten lagert.

Geeignete Härtungsmittel für Proteine sind auch Lösungen von mindestens zweiwertigen Metallsalzen, z. B. enthalten solche Salze folgende Kationen: Ca²⁺, Al³⁺, Fe²⁺, Ba²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺ und Ni²⁺. Geeignete Salze dieser Art sind beispielsweise Bariumchlorid, Calciumchlorid, Calciumacetat, Eisen-II-sulfat, Kaliumaluminiumsulfat, Nickelsulfat, Zinkchlorid, Kupfersulfat und Kupferchlorid. Besonders bevorzugt sind Aluminium-, Calcium- und Eisenionen in Form von Calciumchlorid, Calciumacetat, Eisensulfat, Kaliumaluminiumsulfat und Aluminiumsulfat. Die Wasserresistenz der Filme und Beschichtungen aus den mit monoethylenisch ungesättigten Verbindungen gepfropften Proteinen kann auch durch Behandlung mit Formaldehyd und/oder Formaldehyd abgebenden Verbindungen erzielt werden, z. B. N-Methylolharnstoff, Methylolmelamin, Trioxan und Paraformaldehyd. Vorzugsweise verwendet man Formaldehyd sowie Glyoxal oder Glutaraldehyd. Es ist selbstverständlich möglich, Mischungen verschiedener Aldehyde einzusetzen bzw. Aldehyde in Kombination mit einem Metallsalz oder mehreren der oben genannten Metallsalze. Ob eine Verbindung ein geeignetes Härtungsmittel für Proteine ist, kann leicht ermittelt werden, indem man beispielsweise eine wäßrige Lösung von Kasein mit einer wäßrigen Lösung der zu testenden Verbindungen zusammenbringt. Falls dabei ein Niederschlag gebildet wird, ist die Verbindung ein geeignetes Härtungsmittel für Proteine. Die Filme und Beschichtungen aus den gepfropften Proteinen werden mit einer solchen Menge an Härtungsmittel in Kontakt gebracht, daß dabei wasserresistente Folien und Beschichtungen entstehen. Die Mengen betragen üblicherweise 1 bis 1000 g/100 g des wasserresistent zu machenden gepfropften Proteins. Die Behandlung mit Härtungsmitteln für Proteine kann in einem weiten Temperaturbereich vorgenommen werden, z. B. bei 5 bis 200, vorzugsweise bei 10 bis 70°C. Die Behandlung ist innerhalb von 10 Minuten bis 24 Stunden abgeschlossen. Wasserresistent gemachte Folien aus den ursprünglich wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren gepfropften Proteinen werden als kompostierbare Verpackungsmaterialien verwendet, z. B. zur Herstellung von Tüten oder Tragetaschen. Auch die beschichteten Unterlagen, wie Papiere, Vliese oder Gewebe auf Basis von Cellulosefasern werden als Verpackungsmaterialien verwendet, die kompostierbar sind. Besonders bevorzugt werden die wasserresistent gemachten gepfropften Proteine als Außenlage von Windeln verwendet. Die Windeln enthalten als Außenlage entweder eine Folie oder eine Beschichtung aus einem wasserresistent gemachten ursprünglich wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren gepfropften Protein. Die Außenlage der Windel verhindert wirksam den Durchtritt von Urin, der im Innern der Windel vom Fluff und gegebenenfalls den Superabsorbent, z. B. auf Basis von vernetzter Polyacrylsäure oder vernetztem Polyacrylamid, absorbiert wird. Als Innenlage der Windel wird meistens ein Faservlies aus einem Cellulosematerial verwendet. Die Außenlage der beschriebenen Windeln ist zumindest teilweise biologisch abbaubar und damit kompostierbar. Sie zerfällt beim Kompostieren, so daß die gesamte Windel verrottet, während eine mit einer Außenlage aus Polyethylen versehenen Windel nicht ohne die oben beschriebene besondere Behandlungsweise kompostierbar ist.

Die K-Werte der Pfcopolymerisate wurden nach H. Fikentscher, Cellulosechemie, Band 13, 58 bis 64 und 71 bis 74 (1932), bestimmt. Die Messungen wurden an 1gew.-%igen wäßrigen Lösungen der Pfcopolymerisate bei 25°C und einem pH-Wert von 7 durchgeführt. Die Angaben in % bedeuten Gewichtsprozent. Als Konservierungsmittel für die wäßrigen Lösungen und Dispersionen der Pfcopolymeren wurde Proxel® XL 2 in Form einer 10%igen wäßrigen Lösung verwendet.

Beispiele

Herstellung der Pfcopolymerisate

Pfcopolymerisat 1

In einer 2-l-fassenden Glasapparatur, die mit einem Ankerrührer, Zulaufeinrichtungen für Monomere, Initiatorlösungen und Natronlauge, Rückflußkühler und Stickstoffein- und -auslaß ausgestattet ist, werden 120 g Kasein (in der Säureform vorliegend) und 500 g Wasser unter Stickstoff bei einer Temperatur von 20°C suspendiert. Man gibt dann in einer Portion 180 g n-Butylacrylat zu und rührt die Mischung 15 Minuten bei 20°C. Danach werden 9 g 25%ige wäßrige Ammoniaklösung innerhalb von 15 Minuten tropfenweise zugegeben.

Nach Beendigung der Ammoniakzugabe wird die Mischung noch 40 Minuten bei 20°C gerührt. Man fügt dann 20 g einer 13%igen wäßrigen Natriumperoxodisulfatlösung in einer Portion zu und erhöht die Temperatur des Reaktionsgemisches auf 75°C. Sobald diese Temperatur erreicht ist, dosiert man 20 g einer 10%igen wäßrigen Natriumperoxodisulfatlösung innerhalb von 2 Stunden zu und rührt das Reaktionsgemisch noch 2 Stunden bei 70°C nach Beendigung der Initiatorzugabe. Dann wird 1 g tert.-Butylperpivalat zugegeben und weitere 2 Stunden bei 75°C gerührt. Man fügt dann 1 g des Konservierungsmittels zu und erhält so einen weißen Latex mit einem Feststoffgehalt von 35%. Der K-Wert des Ppropfpolymerisats beträgt 23,2. Das Polymerisat hat einen Restmonomergehalt von 0,01% n-Butylacrylat.

Ppropfpolymerisat 2

In einer 2-l-fassenden Glasapparatur, die mit einem Ankerrührer, Zulaufeinrichtungen für Monomere, Initiatorlösungen und Natronlauge, Rückflußkühler und Stickstoffein- und -auslaß ausgestattet ist, werden 120 g Kasein (in der Säureform vorliegend) und 500 g Wasser unter Stickstoff bei einer Temperatur von 20°C suspendiert. Man gibt dann in einer Portion 180 g n-Butylacrylat zu und rührt die Mischung 15 Minuten bei 20°C. Danach werden 32 g einer 12,5%igen wäßrigen Natronlauge innerhalb von 15 Minuten tropfenweise zugegeben. Nach Beendigung der Natronlaugezugabe wird die Mischung noch 40 Minuten bei 20°C gerührt. Man fügt dann 100 g einer 3%igen wäßrigen Kaliumperoxodisulfatlösung in einer Portion zu und erhöht die Temperatur des Reaktionsgemisches auf 75°C. Sobald diese Temperatur erreicht ist, dosiert man 70 g einer 3%igen wäßrigen Kaliumperoxodisulfatlösung innerhalb von 2 Stunden zu und rührt das Reaktionsgemisch noch 4 Stunden bei 70°C nach Beendigung der Initiatorzugabe. Man fügt 1 g des Konservierungsmittels zu und erhält so einen weißen Latex mit einem Feststoffgehalt von 29%. Der K-Wert des Ppropfpolymerisats beträgt 20,8. Das Polymerisat hat einen Restmonomergehalt von 0,03% n-Butylacrylat.

Anwendungstechnische Beispiele

Man verwendete als Vlies zwei verschiedene Zellstoffsorten.

Papier 1 war ein einlagiger Teebeutel-Papierzellstoff mit einem spezifischen Gewicht von 37 g/m².

Papier 2 war ein doppelagiger Zellstoff mit einem spezifischen Gewicht von 57 g/m².

Die Papiere wurden jeweils auf ein Format von 21 x 10 cm geschnitten und in wäßrige Dispersionen des Ppropfpolymerisates 1 getaucht. Nach dem Tauchen wurden die Papiere aufgehängt, wobei überschüssige Beschichtungsdispersion abtropfen konnte. Nach 3stündiger Trocknung bei 20°C wurden die beschichteten Papiere erneut getaucht und anschließend im Wärmeschrank bei den in der Tabelle angegebenen Temperaturen gelagert. Die Lagerzeiten und Temperaturen wurden dabei so gewählt, daß die beschichteten Papiere gegenüber Wasser resistent waren und nicht mehr benetzt wurden. Die mehrmals mit wäßrigen Ppropfpolymerisaten behandelten Zellstoffe wurden nach jedem Tauchgang 3 Stunden bei 20°C zwischentrocknet. Die Versuchsbedingungen und -ergebnisse sind in der Tabelle angegeben.

Tabelle

Beispiel	Papier	Konzentration der wäßrigen Dispersion des Ppropfpolymerisats I [%]	Anzahl der Tauchungen	Trocknungszeit [h]	Temp. [°C]	Auflage an wasserresistentem Ppropfpolymer I [g/m ²]	[%]
1	1	10	1	2	100	8	26
2	2	20	3	3	100	180	354
3	2	20	3	2	100	154	305
4	2	15	1	2	100	26	45
5	2	15	2	2	100	54	96
6	2	15	3	2	100	96	170
7	2	15	1	1	120	28	49
8	2	15	2	1	120	58	100
9	2	15	3	1	120	50	160
10	2	15	1	3	100	26	45
11	1	15	1	1	120	14	39
12	1	15	2	1	120	23	68
13	1	15	1	2	100	11	29
14	1	15	2	2	100	23	68

Die oben beschriebenen beschichteten Vliese waren bei einem pH-Wert von 7 und darunter wasserresistent. Bei pH-Werten von 8 bis 10 sind sie dagegen nach einer Einwirkungszeit von etwa 20 Minuten auflösbar.

Beispiel 15

Das oben beschriebene Papier 2 wird auf eine Größe von 23 x 8 cm geschnitten und in eine 20%ige wäßrige

Dispersion des Pffropfpolymer 2 getaucht, danach 2 Stunden freihängend bei 20°C angetrocknet, erneut getaucht und bei 20°C über Nacht freihängend gut getrocknet. Die Polymerauflage betrug 4,15 g entsprechend 456%, bezogen auf das unbeschichtete Papier. Die Auflage betrug 218 g/m². Taucht man das beschichtete Vlies in Wasser ein, so läßt sich die Beschichtung leicht auswaschen. Um sie jedoch in eine wasserresistente Form zu bringen, wurde das beschichtete Papier 2 für 1 Stunde freihängend in eine verschließbare Kammer gebracht, deren Gasraum mit Ameisensäure gesättigt war. Danach wurde das Vlies über Nacht an der Luft getrocknet. Es war mit einem wasserresistenten Überzug versehen.

Beispiel 16

Wie im Beispiel 15 angegeben, wird ein Papiervlies zunächst beschichtet und in eine 10%ige wäßrige Calciumchloridlösung gelegt. Nach 1 Stunde wird das Vlies entnommen und in einer Schale mit Wasser 30 Minuten unter gelegentlichem Umschwenken gewässert und anschließend getrocknet. Das Vlies ist mit einer wasserresistenten Beschichtung versehen.

Beispiel 17

Ein nach Beispiel 15 beschichtetes Vlies wird in eine 10%ige wäßrige Glyoxallösung gelegt. Nach einer Verweilzeit von 1 Stunde wird es daraus entnommen, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Beschichtung ist nach dieser Zeit wasserresistent geworden.

Beispiel 18

Eine 29%ige Dispersion des Pffropfpolymerisats 1 wird mit Hilfe einer handelsüblichen Beschichtungsmaschine auf ein Trennpapier aufgetragen. Die wäßrige Dispersion wird in folgenden Schichtdicken appliziert:

- a) 20 µm,
- b) 40 µm,
- c) 100 µm.

Durch Trocknen der aufgetragenen Pffropfpolymerisatdispersionen bei 120°C im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz erhält man nahezu transparente abziehbare Filme, die nach einer Trocknungszeit von 3 Stunden wasserresistent sind.

Beispiel 19

Eine 30%ige Dispersion des Pffropfpolymerisates 2 wird mit einer handelsüblichen Beschichtungsmaschine in 40 µm dicker Schicht auf ein Trennpapier aufgetragen und über Nacht an der Luft getrocknet. Der transparente Film wird vom Trennpapier abgezogen und für 1 Stunde in eine Kammer gehängt, die mit Ameisensäure gesättigt ist. Der Film wird anschließend mit Wasser gut gewaschen und bei 20°C freihängend getrocknet. Durch die Säurebehandlung ist er wasserresistent geworden.

Die gemäß den Beispielen 15 bis 17 hergestellten Beschichtungen können als Außenlage von Windeln verwendet werden. Die nach Beispiel 18 und 19 erhaltenen Folien können ebenfalls als Außenlage von Windeln dienen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von wasserresistenten Folien und Beschichtungen aus wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren gepfropften Proteinen, die erhältlich sind durch radikalisch initiierte Polymerisation von (a) monoethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart von (b) Proteinen im Gewichtsverhältnis (a) : (b) von (0,5 bis 90) : (99,5 bis 10), **dadurch gekennzeichnet**, daß man Folien oder Beschichtungen, die jeweils aus den wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren gepfropften Proteinen erhältlich sind, zur Erzielung der Wasserresistenz bei Temperaturen oberhalb von 40°C tempert und/oder mit mindestens einer Verbindung behandelt, die ein Härtungsmittel für Proteine ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man Beschichtungen auf Papier oder Vliesen herstellt.

3. Verwendung der nach den Ansprüchen 1 oder 2 erhältlichen Folien oder Beschichtungen als kompostierbare Verpackungsmaterialien.

4. Windeln, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie auf der Außenlage eine Folie oder Beschichtung nach Anspruch 1 enthalten.